

**WO9962987A1 19991209 POLYOLEFIN FILM FOR STRETCH PACKAGING**

**Assignee/Applicant:** MITSUBISHI PLASTICS INC ; TANIGUCHI KOUICHIROU ; SASAKI HIDEKI ; KITAMURA TAKUYA **Inventor(s)** : TANIGUCHI KOUICHIROU ; SASAKI HIDEKI ; KITAMURA TAKUYA **Priority (No,Kind,Date)** : JP14857198 A ::: 19980529 ; JP14863798 A ::: 19980529 ; JP32888998 A ::: 19981119 **Application(No,Kind,Date)**: JP9902785 W 19990527 **IPC:** 6C 08J 5/18 A **Language of Document:** JAP **Abstract:**

A polyolefin film for stretch packaging which has a layer consisting mainly of the following resin (A) and has a storage elastic modulus (E') as determined by dynamic viscoelastometry at a frequency of 10 Hz and a temperature of 20 Â°C of 5.0x10<sup>8</sup> to 5.0x10<sup>9</sup> dyn/cm<sup>2</sup> and a loss tangent (tan &agr;) of 0.2 to 0.8. (A) A flexible polypropylene resin which satisfies the following (1) to (3) and has such regulated stereoregularity that the content of (mmmm+rrrr) as determined from a 13 C-NMR spectrum is 30 to 70 %: (1) to have a glass transition temperature of -15 Â°C or higher when heated with a differential scanning calorimeter at a rate of 10 Â°C/min; (2) to have a quantity of heat of crystallization of 10 to 60 J/g when cooled with a differential scanning calorimeter from 200 Â°C to room temperature at a rate of 10 Â°C/min after having been heated to 200 Â°C at a rate of 10 Â°C/min through crystal fusion and held at 200 Â°C for 5 minutes; and (3) to have an MFR (JIS K 7210, 230 Â°C, 2.16-kg load) of 0.4 to 40 g/10 min.

**AB\_\_ Legal Status:**

Date +/- Co Description

de

1999 (+) AK DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; US 1209

1999 (+) AL DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of corresponding patent document: A1; AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

2000 12 EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN 0202 1 THIS APPLICATION

2000 DF REQUEST FOR PRELIMINARY EXAMINATION FILED PRIOR TO EXPIRATION OF 0210 PE 19TH MONTH FROM PRIORITY DATE

2000 EN ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : US; Corresponding patent document: 1120 P 2000 700793; Publication date of corresponding patent document: 20001120; Kind code of corresponding patent document: A



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 5/18, C08F 110/06, C08L 23/06, B32B 27/32</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/62987  (43) 国際公開日 1999年12月9日(09.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02785 (22) 国際出願日 1999年5月27日(27.05.99) (30) 優先権データ 特願平10/148571 1998年5月29日(29.05.98) JP 特願平10/148637 1998年5月29日(29.05.98) JP 特願平10/328889 1998年11月19日(19.11.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱樹脂株式会社(MITSUBISHI PLASTICS, INC.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 谷口浩一郎(TANIGUCHI, Kouichirou)(JP/JP) 佐々木秀樹(SASAKI, Hideki)(JP/JP) 北村卓也(KITAMURA, Takuya)(JP/JP) 〒526-0023 滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)  (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: POLYOLEFIN FILM FOR STRETCH PACKAGING  (54) 発明の名称 ポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム  (57) Abstract A polyolefin film for stretch packaging which has a layer consisting mainly of the following resin (A) and has a storage elastic modulus (E') as determined by dynamic viscoelastometry at a frequency of 10 Hz and a temperature of 20 °C of <math>5.0 \times 10^8</math> to <math>5.0 \times 10^9</math> dyn/cm<sup>2</sup> and a loss tangent (tan δ) of 0.2 to 0.8. (A) A flexible polypropylene resin which satisfies the following (1) to (3) and has such regulated stereoregularity that the content of (mmmm+rrrr) as determined from a <sup>13</sup>C-NMR spectrum is 30 to 70 %: (1) to have a glass transition temperature of -15 °C or higher when heated with a differential scanning calorimeter at a rate of 10 °C/min; (2) to have a quantity of heat of crystallization of 10 to 60 J/g when cooled with a differential scanning calorimeter from 200 °C to room temperature at a rate of 10 °C/min after having been heated to 200 °C at a rate of 10 °C/min through crystal fusion and held at 200 °C for 5 minutes; and (3) to have an MFR (JIS K 7210, 230 °C, 2.16-kg load) of 0.4 to 40 g/10 min.</p>		

(57)要約

下記 (A) を主成分とする層を有し、動的粘弾性測定により周波数 10 Hz、温度 20 °C で測定した貯蔵弾性率 (E') が  $5.0 \times 10^8 \text{ Dyn/cm}^2 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ Dyn/cm}^2$ 、損失正接 (tan δ) が 0.2 ~ 0.8 のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

(A) (1) ~ (3) を満足し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルから求められる (mmmm + rrrr) が 30 ~ 70 % の、立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂。

(1) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で昇温した時のガラス転移温度が -15 °C 以上

(2) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で結晶融解後、200 °C まで昇温し、200 °C で 5 分間保持した後、冷却速度 10 °C / 分で室温まで降温した時の結晶化熱量が 10 ~ 60 J / g

(3) MFR (JISK 7210、230 °C、2.16 kg 荷重) が 0.4 ~ 4.0 g / 10 分

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## ポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム

## 技術分野

本発明は、食品包装用に好適に用いられるストレッチフィルム、特に塩素を含まない材料からなるストレッチ包装用フィルムに関する。

## 背景技術

従来から青果物、精肉、惣菜等を軽量トレーに載せてフィルムでオーバーラップする、いわゆるプリパッケージ用のストレッチ包装用フィルムとしては、主にポリ塩化ビニル系のものが使用されてきた。これらは包装効率がよく、包装仕上がりも綺麗である等の包装適性の他、バック後のフィルムを指で押す等の変形を加えても元に戻る弾性回復性に優れ、また底シール性も良好であり、輸送陳列中にフィルム剥がれが発生しにくい等、商品価値が低下しないという販売者、消費者の双方に認められた品質の優位性を持っているためである。

しかし近年、ポリ塩化ビニル系フィルムに対し焼却時に発生する塩化水素ガスや、多量に含有する可塑剤の溶出等が問題視されてきた。このためポリ塩化ビニル系フィルムに代わる材料が種々検討されており、特にポリオレフィン系樹脂を用いた構成のストレッチ包装用フィルムが各種提案されている。例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、EVA/ポリブテン-1/EVA、EVA/直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体/EVA等の構成のストレッチ包装用フィルムが提案されている。

近年はストレッチ包装用フィルムとして良好な表面特性や透明性、適度な耐熱性や材料設計の自由度、経済性等の理由から表裏層にエチレン-酢酸ビニル共重合体、中間層に各種ポリプロピレン系樹脂を主成分とした2種3層構成のストレッチフィルムの検討が活発に行われている。

しかしながら、現在提案されている各種ポリプロピレン系樹脂を主成分

としたストレッチフィルムでは、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復力、底シール性等の主要な包装適性（自動機、手包装）および経済性も含めた市場での総合的な評価は未だ不満足である。

先に、本発明者らは特開平 9 - 1 5 4 4 7 9 号公報で比較的低結晶性のプロピレン系重合体と石油樹脂類とを含有し、特定の粘弾性特性を有する食品包装用ストレッチフィルムを提案している。

上記公報に記載されているプロピレン系重合体と石油樹脂類からなるフィルムにおいては、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復力、底シール性といった特性は比較的良好なものの、所望の粘弾性特性とするために、石油樹脂類を比較的多量（30重量%）に含有せざるを得ないため、経時的にフィルムの強度が変化したり、石油樹脂類が表面にブリードし、巻物とした場合にはフィルム同士がブロッキングしてしまう等といった不具合点があった。

#### 発明の開示

本発明者らは鋭意検討の結果、特定の軟質ポリプロピレン系樹脂を用い、また粘弾性特性を制御することにより包装作業性、包装仕上がり、弾性回復力、底シール性といった特性に加え、さらにフィルムの経時的な安定性および経済性にも優れた非塩ビ系ストレッチフィルムを得ることに成功したものであり、その要旨とするところは、下記（A）成分を含有する層を少なくとも一層有し、動的粘弾性測定により周波数 10 Hz、温度 20℃ で測定した貯蔵弾性率（ $E'$ ）が  $5.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 、損失正接（ $\tan \delta$ ）が 0.2 ~ 0.8 の範囲にあることを特徴とするポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム（以下、ストレッチフィルム、あるいは単にフィルムと略することがある）にある。

（A）下記（1）～（3）の条件を満足し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから求められるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和（mmmm+

r r r r) が 30 ~ 70 % の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂

(1) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で昇温した時に測定されるガラス転移温度が - 15 °C 以上

(2) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で結晶融解後、200 °C まで昇温し、200 °C で 5 分間保持した後、冷却速度 10 °C / 分で室温まで降温した時に測定される結晶化熱量が 10 ~ 60 J / g

(3) メルトフローレート (MFR) (JISK 7210、230 °C、2.16 kg 荷重) が 0.4 ~ 40 g / 10 分

本発明ストレッチフィルムによれば、自動包装機などに使用した場合にフィルムのカット・搬送やラッピングを問題なく行うことができ、底シール性が良好で、またフィルムの張りが良い包装体を得ることができ、非塩素系ストレッチフィルムとして従来にない特徴を有している。さらに経時的な安定性や経済性にも優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明ストレッチフィルムは、下記 (A) 成分を含有する層を少なくとも一層有し、フィルム全体として特定の粘弾性特性を有している。

(A) 下記 (1) ~ (3) の条件を満足し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルから求められるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 (m m m m + r r r r) が 30 ~ 70 % の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂

(1) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で昇温した時に測定されるガラス転移温度が - 15 °C 以上

(2) 示差走査熱量計を用いて加熱速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で結晶融解後、 $200^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、 $200^{\circ}\text{C}$  で5分間保持した後、冷却速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で室温まで降温した時に測定される結晶化熱量が  $10 \sim 60 \text{ J/g}$

(3) メルトフローレート (MFR) (JISK 7210、 $230^{\circ}\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$  荷重) が  $0.4 \sim 40 \text{ g}/10 \text{ 分}$

ここで、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している上記 (A) 成分の軟質ポリプロピレン系樹脂は、一般にゴム弾性を有し柔軟で破れにくく、透明性も良好であるという特性を有しており、また剛直性を示すイソタクチック構造とシンジオタクチック構造の結晶性のブロック部分と、エラストマー性を示すアタクチック構造の非晶性のブロック部分との割合をバランスさせることにより、本発明の目的を達成するのに適している。

分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在しているとは、結晶性のブロックと非晶性のブロック部分がランダム的及び/またはブロック的に存在していることを意味しており、また各ブロック部分の連鎖長は任意でかまわないが、本発明においてはその分布がランダム的である方が、透明性、外観等の点から好ましい。

ポリプロピレン系樹脂は、一般に高結晶性で強度も高く、ポリオレフィン系樹脂の中では比較的高融点で耐熱性も良好であるが、高結晶性のため伸展時には大きな力を要し、また不均一な伸びしか示さず、これらの特性は混合物になっても残存する。そのため本発明においては、伸びの良いフィルムを得るために、比較的低結晶性のポリプロピレン系樹脂を使用するのが好ましい。

従来、上記のポリプロピレン系樹脂としては、低温特性や常温での柔軟性を付与させるためにプロピレンにエチレンまたは炭素数  $4 \sim 12$  程度の  $\alpha$ -オレフィンを  $10 \text{ モル}\%$  程度以上共重合等の形態で含有させたものが

よく使用されており、一部フィルム用途にも用いられているが、これら単独では粘弾性的に本発明には適さない。即ち、従来普通に用いられているこの種の樹脂は、プロピレンに $\alpha$ -オレフィンが多量に含有されているため、そのガラス転移温度はポリプロピレン本来のガラス転移温度( $-10^{\circ}\text{C}$ 前後)よりもかなり低くなり、このことから常温では後述する損失正接( $\tan \delta$ )が0.1未満と極めて小さいからである。

本発明に適用する(A)成分は、後述する粘弾性特性を満たし得るものであって、主に立体規則性を制御することにより、結晶性を低下させつつ、ガラス転移温度をポリプロピレン本来のガラス転移温度( $-10^{\circ}\text{C}$ 前後)よりも大幅に低下させないことにより、常温における $\tan \delta$ を高めたものである。

具体的には条件(1)として示差走査熱量計を用いて加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した時に測定されるガラス転移温度が $-15^{\circ}\text{C}$ 以上、好適には $-10^{\circ}\text{C}$ 以上であるものを用いる。ガラス転移温度が $-15^{\circ}\text{C}$ 未満では損失正接( $\tan \delta$ )のピーク温度が低温側にシフトし、本発明の目的とする常温での値が極めて小さくなり好ましくない。

また条件(2)として示差走査熱量計を用いて加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で結晶融解後、 $200^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $200^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で室温まで降温した時に測定される結晶化熱量が $10\sim 60\text{J}/\text{g}$ 、好適には $20\sim 50\text{J}/\text{g}$ の範囲にあるものを用いる。結晶化熱量が $10\text{J}/\text{g}$ 未満では結晶性が低すぎて製膜性が極めて悪い他、常温ではフィルムが柔らか過ぎたり強度が不足して実用上問題がある。また結晶化熱量が $60\text{J}/\text{g}$ を越えるものでは、フィルム伸展時に大きな力を要し、また不均一な伸びしか示さず、ストレッチフィルムに適しない。

さらに条件(3)として $230^{\circ}\text{C}$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重でのメルトフローレート(MFR)が $0.4\sim 40\text{g}/10\text{分}$ 、好適には $0.5\sim 30\text{g}/$



10分、さらに好適には1.0~20g/10分の範囲にあるものを用いる。メルトフローレートが0.4g/10分未満では、ポリマー自身の粘度が高すぎて押出成形が困難になり適さず、40g/10分を越えるとポリマー自身の粘度が低すぎて製膜安定性がなくなったり、フィルム自体の強度が不足して実用上問題がある。

このような軟質ポリプロピレン系樹脂としては、沸騰n-ヘプタンによるソックスレー抽出においては、その不溶解分が60重量%以下、好ましくは2~50重量%、冷キシレンによるソックスレー抽出においては、その不溶解分が95重量%以下、好ましくは50~90重量%であり、共重組成中プロピレンに基づく単量体単位が少なくとも90モル%以上、好適には95モル%以上であり、かつメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和(mmmm+rrrr)が30~70%の範囲に制御されたものが好適に用いられる。ここでプロピレン以外の成分としては、エチレンまたは炭素数4~12程度の $\alpha$ -オレフィンや4-メチルペンテン-1、環状オレフィン、スチレン等が挙げられるが、エチレンが最も好適に使用される。

ここで沸騰n-ヘプタンによる不溶解分が60重量%を越えたり、冷キシレンによる不溶解分が95重量%を越えると、結晶性が高いため、柔軟性が低下し、本発明の目的である常温における損失正接(tan $\delta$ )が所望の範囲内に入り難くなり好ましくない。

また、プロピレンに基づく単量体単位が90モル%未満では、耐熱性が低下したり、立体規則性による結晶性の制御範囲が狭くなったり、 $\alpha$ -オレフィンを共重合した場合にはガラス転移温度がポリプロピレン本来のガラス転移温度(-10℃前後)よりもかなり低下することにより常温での損失正接(tan $\delta$ )が極めて小さくなり、また経済性の観点からも好ましくない。

立体規則性については結晶性のブロック部分の割合を示す1つの指標としてメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 ( $m m m m + r r r r$ ) が30~70%の範囲、好ましくはメソペンタッド分率 ( $m m m m$ ) が25~60%、特に25~50%かつ、メソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 ( $m m m m + r r r r$ ) が40~65%の範囲に制御されたものが好ましい。

ここで、上記 ( $m m m m + r r r r$ ) が30%未満では、結晶性が低すぎて製膜性が極めて悪い他、常温ではフィルムが柔らかすぎたり強度が不足して実用上問題がある。また原料自体がブロッキングしやすくなり、ハンドリング性の面でも好ましくない。一方、( $m m m m + r r r r$ ) が70%を越えると、本発明の目的である常温における損失正接 ( $\tan \delta$ ) が所望の範囲内に入り難くなり好ましくない。また、フィルム伸展時に大きな力を要し、さらに不均一な伸びしか示さないためストレッチフィルムに適し難い。

本発明に用いられるメソペンタッド分率 ( $m m m m$ ) やラセモペンタッド分率 ( $r r r r$ ) の値は、 $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定結果に基づき算出する。すなわち、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定し、メチル基の立体規則性によるケミカルシフトの違いにより、22.5 ppm~19.5 ppm領域に現れる各分裂ピーク ( $m m m m \sim m r r m$ ) のシグナル強度比から求めた。上記  $m m m m$  (メソペンタッド分率) とは、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して、側鎖である5つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味し、 $r r r r$  (ラセモペンタッド分率) とは、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して、側鎖である5つのメチル基が交互に反対方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味する。なお、メチル基領域のシグナル

の帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975)) によった。

なお、(A) 成分は、本発明の目的に適合するものであれば2種類以上を混合して用いることもできる。

また、このような軟質ポリプロピレン系樹脂の製造方法としては、安価なプロピレンモノマーを主成分とし、各種のメタロセン系触媒（シングルサイト触媒）や固体状チタン系触媒等を用い、成形加工性の良好な立体規則性を制御した軟質ポリプロピレン系樹脂を効率的、かつ低コストで重合する方法が提案されており、使用する樹脂としては、本発明の主旨を満足するものであれば特に限定されないが、具体的商品としては、Huntsman Polymer Corporationの商品名「REXflex」が例示できる。

本発明における(A)成分の含有量は、重要視するフィルム特性とその層を構成する後述する樹脂の内容等により異なるが、具体的な量の範囲を示すと、概ね30～100重量%、好適には40～90重量%である。ここで(A)成分の含有量が30重量%未満では、(A)成分の効果が十分現れないので好ましくない。また、(A)成分のみでは、 $E'$ と $\tan \delta$ とを両立させるのが困難な場合もあるので、他の材料を混合する方が好ましい。

本発明フィルムは、動的粘弾性測定により周波数10Hz、温度20℃で測定した貯蔵弾性率( $E'$ )が $5.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 、損失正接( $\tan \delta$ )が0.2～0.8の範囲にあるものを使用する必要がある。

ここで、 $\tan \delta$ （損失正接）とは貯蔵弾性率( $E'$ )に対する損失弾性率( $E''$ )の比、すなわち損失正接( $\tan \delta = E'' / E'$ )であり、この値が高い温度領域では、材料の損失弾性率( $E''$ )、すなわち粘弾性

特性のうち粘性の寄与率が大きいことを意味している。この  $\tan \delta$  の値および高い値を示す温度領域を評価することにより、ストレッチフィルムを用いた手包装や自動機による各種包装工程におけるフィルムの応力緩和挙動等を判断する大きな目安となる。

上記貯蔵弾性率  $E'$  が、 $5.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  未満では、柔らかかくて変形に対し応力が小さすぎるため、作業性が悪く、パック品のフィルムの張りもなく、ストレッチフィルムとして適さない。一方、 $E'$  が  $5.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  を越えると、硬くて伸びにくいフィルムになり、トレーの変形やつぶれが生じやすい。 $E'$  の好適な範囲は  $8.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \sim 3.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  である。

また、 $\tan \delta$  が 0.2 未満であると、フィルムの伸びに対する復元挙動が瞬間的であるため、フィルムをトレーの底に折り込むまでのわずかな間にフィルムが復元してしまい、フィルムがうまく張れずにしわが発生しやすい。また底部のヒートシール状態も、ストレッチ包装の場合は熱による十分な融着がなされにくいので、包装後、輸送中ないし陳列中に次第に底シールの剥がれを生じやすくなる。また、 $\tan \delta$  が 0.8 を越えると、包装仕上がりは良好であるものの、塑性的な変形を示し、パック品の外力に対する張りが弱すぎて、輸送中ないし陳列中の積み重ね等により、トレー上面のフィルムがたるみ易く、商品価値が低下しやすい。また自動包装の場合には縦に伸びやすいためチャック不良等の問題が生じやすい。 $\tan \delta$  の特に好適な範囲は、0.30～0.60 である。

さらにストレッチフィルムは低温時に使用されることもあり、低温特性（特に伸び）が優れていることが望ましいが、そのためには動的粘弾性測定により周波数 10 Hz、温度 0℃ で測定した貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1.5 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  以下の範囲、好適には  $1.0 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  以下であることが好ましい。

本発明に適合する主に立体規則性を制御した軟質ポリプロピレン系樹脂は、他の低結晶性ポリプロピレン系樹脂よりもガラス転移温度が高いので、低温伸び等の柔軟性を確保するために上記特性を満たすよう配慮するのが好ましい。そのためには、メソペンタッド分率 (m m m m) やラセモペンタッド分率 (r r r r) 等の結晶性ブロック部分の割合やプロピレンと共重合する成分の種類とその割合、あるいはそれに混合する他の樹脂の種類等を調整すればよい。

本発明のフィルムの粘弾性特性を上記範囲内とするには、前記 (A) 成分として適切なものを選ぶ必要があるが、(A) 成分のみでは、 $E'$  と  $\tan \delta$  とを両立させるのが困難な場合もあるので、他の材料を混合したり他の材料の層を積層したりすることにより特性を調整するのが実用的である。

(A) 成分に、他の材料を混合する場合は、(A) 成分を主成分とし、下記 (B) 成分と必要に応じて (C) 成分及び/または (D) 成分を混合するのが好ましい。

ここで、主成分とは、(A) 成分を含有する層において、その層を構成する配合樹脂中で (A) 成分の含有量 (重量%) が最も多いこと、好ましくは 50 重量% を越えて含有されてなることを意味している。

(B) 石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン系樹脂、またはそれらの水素添加誘導体

(C) (A) 成分以外のポリプロピレン系樹脂

(D) ガラス転移温度が 0℃ 以下のビニル芳香族系化合物と共役ジエンの共重合体またはその水素添加誘導体

(B) 成分はガラス転移温度が高いため、混合物のガラス転移温度を高めることができる。このことにより常温においてストレッチフィルムとして好適な伸展性を示す貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と適度の応力緩和性を示す損失

正接 ( $\tan \delta$ ) とを両立させるのに有効である。

ここで (B) 成分のうち石油樹脂としては、シクロペンタジエンまたはその二量体からの脂環式石油樹脂や C<sub>9</sub> 成分からの芳香族石油樹脂があり、テルペン樹脂としては  $\beta$ -ピネンからのテルペン樹脂やテルペンフェノール樹脂が、また、ロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトール等で変性したエステル化ロジン樹脂等が例示できる。上記 (B) 成分は前記 (A) 成分等に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すことが知られているが、色調、熱安定性及び、相溶性から水素添加誘導体を用いることが好ましい。

なお、(B) 成分は主に分子量により種々のガラス転移温度を有するものが得られるが、本発明に適合し得るのはガラス転移温度が 50~100℃、好ましくは 70~90℃のものである。ガラス転移温度が 50℃未満であると、前述の (A) 成分と混合した場合に所望の粘弾性特性を得るためには多量に含有させる必要があり、表面へのブリードによる材料やフィルムのプロッキングを招きやすい。また、フィルム全体として機械的強度が不足して破れやすく実用上問題になることがある。一方、ガラス転移温度が 100℃を越えるものでは、(A) 成分との相溶性が悪化し、経時的にフィルム表面にブリードし、プロッキングや透明度の低下を招くことがある。

上記の理由から、(B) 成分は 5~25 重量%の範囲、好適には前述の粘弾性特性を達成し得る範囲内で含有量は少ないほうが好ましい。ここで (B) 成分の含有量が 25 重量%を越えると経時的にフィルムの強度が変化したり、石油樹脂類が表面にブリードし、巻き物とした場合にはフィルム同士がプロッキングしてしまう等の問題が生じやすいので好ましくない。この点では本発明に適用する立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂は -10℃程度以上のガラス転移温度を有しているため、従来普通に用いられてきたプロピレンに  $\alpha$ -オレフィン等が多量に含有された低結

晶性ポリプロピレン系樹脂と比較して (B) 成分の含有量が 20 重量%程度以下の少ない添加量でも所望の粘弾性特性に調整するのに有効に作用する。

次に (C) 成分は、(A) 成分以外のポリプロピレン系樹脂である。本発明においてこのポリプロピレン系樹脂とは、(A) 成分の定義には属さないポリプロピレン系樹脂であって、プロピレンの単独重合体あるいはプロピレンと共重合可能な他の単量体との共重合体である。共重合可能な他の単量体としては、エチレンやブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンおよびジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、エチリデンノルボルネン等のジエン類等が挙げられるが、これらのうちエチレンであるのが好ましい。

また混合した際の透明性や包装機械特性等からはプロピレン-エチレンランダム共重合体やプロピレン-エチレン-ブテン-1ランダム共重合体が好ましく、また、低温特性(特に低温での伸び)を改良する目的では結晶化熱量が50 J/g、好ましくは40 J/g以下の低結晶性ポリプロピレン系エラストマーが好ましい。この低結晶性ポリプロピレン系エラストマーとしては、混合した際の透明性や経済性等からリアクタータイプのポリプロピレン系エラストマーが好ましく、具体例としては、(株)トクヤマの商品名「P. E. R.」、チッソ(株)の商品名「NEWCON」、Montell-JPO(株)の商品名「Catalloy」等として市販されている。

ここで (C) 成分のポリプロピレン系樹脂が、プロピレンと共重合可能な他の単量体との共重合体である場合の、他の単量体の含有量は、通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。なおこれらのポリプロピレン系樹脂は一種のみを単独で、または2種以上を組み合わせて用いる

ことができる。

また、そのメルトフローレート (MFR) (J I S K 7 2 1 0、2 3 0 ℃、2 . 1 6 k g 荷重) は通常 0 . 4 ~ 2 0 g / 1 0 分、好ましくは 0 . 5 ~ 5 g / 1 0 分のもが用いられる。

また (D) 成分は、ガラス転移温度が 0 ℃以下のビニル芳香族系化合物と共役ジエンの共重合体またはその水素添加誘導体である。

このような共重合体は、一般的にゴム弾性を有し柔軟で破れにくく、透明性も良好であるという特性を有しており、また特にその水素添加誘導体は (A) 成分と良好な相溶性を示すので、混合樹脂層の低温での柔軟性付与、 $\tan \delta$  が高い値を示す温度領域の拡大や透明性向上等に有効に作用する。ただし、ガラス転移温度が 0 ℃以下、好ましくは - 2 0 ℃以下である必要がある。ガラス転移温度が 0 ℃を越えると、(D) 成分添加の目的である混合樹脂層の低温での柔軟性付与等の効果が不十分となるので好ましくない。

また、このような共重合体のビニル芳香族系化合物と共役ジエンの割合は重量比で 3 / 9 7 ~ 4 0 / 6 0 であることが好ましい。ここで共重合組成中のビニル芳香族系化合物が 3 重量%未満では、共重合体自体の剛性が低下しすぎ、ペレット化が困難になる等の重合生産性が低下するので好ましくない。一方 4 0 重量%を越えると共重合体自体の剛性が高くなり、

(D) 成分添加の目的である混合樹脂層の低温での柔軟性付与等の効果が不十分となるので好ましくない。

ここでビニル芳香族系化合物としては、スチレンが代表的なものであるが、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン同族体も用い得る。また、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられ、これらは単独で、または 2 種以上を混合して使用することができる。また、第 3 成分として、ビニル芳香族系化合



物および共役ジエン以外の成分を少量含んでいてもよい。但し、この共役ジエン部分のビニル結合を主とした二重結合が残った場合の熱安定性や耐候性は極めて悪いので、これを改良するため、二重結合の80%以上、好ましくは95%以上に水素を添加したものをを用いることが好ましい。

このような共重合体としてはスチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー（旭化成工業（株）商品名「タフプレネ（TUFPRENE）」）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加誘導体（旭化成工業（株）商品名「タフテック（TUFTEC）」）、シェルジャパン（株）商品名「クレイトンG（KRATON G）」）、スチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加誘導体（JSR（株）商品名「ダイナロン（DYNARON）」）、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加誘導体（（株）クラレ商品名「セプトン（SEPTON）」）、スチレン-ビニルイソプレンブロック共重合体エラストマー（（株）クラレ商品名「ハイブラー（HYBRAR）」）等として市販されており、これらの共重合体は、各々単独に、または2種以上を混合して使用することができる。

これらのうちスチレン含有量が5～25重量%で共役ジエン部分のビニル結合量が60%を越える、好ましくは65～90%のスチレン・共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体が（A）、（B）、（C）成分との相溶性や透明性向上、低温での柔軟性付与等の点から特に好ましい。

なお、本発明に好適に用いることができるスチレン・共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体の詳細な内容およびその製造方法については、特開平2-158643号、特開平2-305814号および特開平3-72512号の各公報に開示されている。また、このような共重合体の具体例としては水素添加スチレンブタジエンラバーの構造をとり、HSBRの略称で呼ばれる材料でJSR（株）商品名「ダイナロン1320P」

として市販されている。

ただし、(A)成分を含有する層に上述した(A)～(D)成分を各種組み合わせで混合する場合には、この混合樹脂層を示差走査熱量計により測定される結晶化熱量が15～35J/g、好適には20～35J/gであることが好ましい。ここで混合樹脂層の結晶化熱量が15J/g未満では、フィルムの腰やカット性、強度が低下したり、耐熱性が低下するので好ましくない。一方35J/gを越えるとフィルムの腰やカット性、強度は向上するものの、指の押跡の復元性等が低下しやすくなるので好ましくない。これは混合樹脂層の結晶性が高いと大変形を受けた際の歪がフィルム内で不均一に分布し、歪が残留しやすいためであると推察できる。なお、ここで使用する結晶化熱量は、混合樹脂層を構成する樹脂組成物を、示差走査熱量計を用いて加熱速度10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、冷却速度10℃/分で室温まで降温した時に測定される結晶化熱量である。

本発明のフィルムが積層フィルムの場合には、他の樹脂層としてはポリオレフィン系樹脂や柔軟なスチレン-ブタジエン系エラストマー等の非塩素系材料層が挙げられ、これらを積層することにより、フィルムの粘弾性特性を調整するとともに、フィルムの引張特性が改良されて適度の強度と伸びを示すようになり、また低温における伸びが改良される。

ここで積層材料としては、特にポリオレフィン系樹脂が、表面特性や経済性の付与の面から好適であり、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン(エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アルキルアクリレート共重合体、エチレン-アルキルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂、プロピレン系エラストマー材料等の使用が推奨される。

実用上はEVA及び/または直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を好適に使用することができ、混合する場合の割合は適宜決めることができる。

このEVAとしては、酢酸ビニル含量が5~25重量%、好ましくは10~20重量%、メルトフローレート(MFR)(JISK7210、190℃、2.16kg荷重)が0.2~5g/10分のものが好適である。ここで酢酸ビニル含量が5重量%未満では、得られるフィルムが硬く、柔軟性や弾性回復性が低下し、また表面粘着性も発現しにくい。一方、25重量%を越えると表面粘着性が強過ぎて巻き出し性や外観が低下し易い。

また、直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、 $\alpha$ -オレフィン含量が5~25重量%、好ましくは10~15重量%、MFR(JISK7210、190℃、2.16kg荷重)が0.2~5g/10分のものが好適である。ここで $\alpha$ -オレフィン含有量が5重量%未満では、得られるフィルムが硬く、ストレッチ包装時に均一伸展性が得られにくいので、包装物にシワが発生したり、包装物を潰し易く、25重量%を越えると、フィルム成形が困難になったり、巻き出し性が低下し易い。また $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数4~8のブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が好ましく、これらは一種のみを単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記のEVA、直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ともにMFRが0.2g/10分未満では、押出加工性が低下し、一方5g/10分を越えると製膜安定性が低下し、厚み斑や力学強度の低下やバラツキ等が生じやすくなるため好ましくない。

なお、一般に本発明のフィルムの厚さは、通常ストレッチ包装用として用いられる範囲、すなわち8~30 $\mu$ m程度、代表的には10~20 $\mu$ m程度の範囲にある。また積層フィルムとする場合には、前述した(A)

成分を含有する層の厚みは全体の厚みに対する比が0.3～0.9、好ましくは0.4～0.8であり、具体的には5～20 $\mu$ mであるのがストレッチフィルムとしての諸特性および経済性の面から好ましい。

本発明のフィルムは、押出機から材料を溶融押し出し、インフレーション成形またはTダイ成形によりフィルム状に成形することにより得られる。積層フィルムとする場合には複数の押出機を用いて多層ダイにより共押し出しするのが有利である。

実用的には、環状ダイから材料樹脂を溶融押し出してインフレーション成形するのが好ましく、その際のブローアップ比（バブル径/ダイ径）は4以上が好ましく、特に5～7の範囲が好適である。その際の冷却方法としては、チューブの外面から冷却する方法、チューブの外、内面の両面から冷却する方法のどちらでも良い。さらに、ここで得られたフィルムを樹脂の結晶化温度以下に加熱し、ニップロール間の速度差を利用してフィルムの縦方向に1.2～5倍延伸する、又はフィルムの縦横両方向に1.2～5倍に二軸延伸してもかまわない。

本発明フィルムには、防曇性、帯電防止性、滑り性、自己粘着性等の性能を付与するために次のような各種添加剤を表面層及び/または(A)成分を含有する層に適宜配合することができる。

例えば、炭素数が1～12、好ましくは1～6の脂肪族アルコールと、炭素数が10～22、好ましくは12～18の脂肪酸との化合物である脂肪族アルコール系脂肪酸エステル、具体的には、モノグリセリンオレート、ポリグリセリンオレート、グリセリントリリシノレート、グリセリンアセチルリシノレート、ポリグリセリンステアレート、ポリグリセリンラウレート、メチルアセチルリシノレート、エチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、プロピレングリコールオレート、プロピレングリコールラウレート、ペンタエリスリトールオレート、ポリエチレングリコールオレート、ポリプロピレングリコールオレート、ソルビタンオレ-

ト、ソルビタンラウレート、ポリエチレングリコールソルビタンオレート、ポリエチレングリコールソルビタンラウレート等、ならびに、ポリアルキレンエーテルポリオール、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、さらに、パラフィン系オイル等から選ばれた化合物の少なくとも1種を、各層を構成する樹脂成分100重量部に対して、0.1~12重量部、好適には1~8重量部配合させるのが好ましい。

以下、本発明を実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中に表示されるフィルムについての種々の測定値および評価は次のようにして行った。ここで、フィルムの押出機からの引取り方向（流れ方向）を縦方向、その直角方向を横方向とよぶ。

(1)  $E'$ 、 $\tan \delta$

岩本製作所（株）製粘弾性スペクトロメーターVES-F3を用い、フィルムの横方向について、振動周波数10Hz、昇温速度1℃/分で-50℃から150℃まで測定し、得られたデータから温度20℃および0℃での値を表示した。

(2) ストレッチ包装適性

幅350mmのストレッチフィルムを用い、自動包装機（石田衡器（株）製ISHIDA・Wmin MK-II）により発泡ポリスチレントレー（長さ200mm、幅130mm、高さ30mm）を包装し、表3に示す項目について評価した。また同じフィルムおよびトレイを用いて、手包装機（三菱樹脂（株）製ダイアラッパー A-105）により包装試験を行った。

(3) ガラス転移温度（ $T_g$ ）、融解温度（ $T_m$ ）

パーキンエルマー社製DSC-7を用いて、試料10mgをJIS K 7121に準じて、加熱速度10℃/分で昇温したときのサーモグラムか

ら求めた。

(4) 結晶化温度 ( $T_c$ )、結晶化熱量 ( $\Delta H_c$ )

パーキンエルマー社製 DSC-7 を用いて、試料 10 mg を JIS K 7121、JIS K 7122 に準じて、加熱速度 10 °C/分 で 200 °C まで昇温し、200 °C で 5 分間保持した後、冷却速度 10 °C/分 で室温まで降温したときのサーモグラムから求めた。

(5) メルトフローレート (MFR)

JIS K 7210 に準じて、特に記載のない限り、試験温度 230 °C、試験荷重 2.16 kgf の条件で測定した。

(6) メソペンタッド分率 (mmmm)、ラセモペンタッド分率 (rrrr)

日本電子 (株) 製の JNM-GSX-270 ( $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴周波数 67.8 MHz) を用い、次の条件で  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定し、メチル基の立体規則性によるケミカルシフトの違いにより、22.5 ppm ~ 19.5 ppm 領域に現れる各分裂ピーク (mmmm ~ mrrm) のシグナル強度比から求めた。また、メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975)) によった。

測定モード:  $^1\text{H}$ -完全デカップリング

パルス幅: 8.6 マイクロ秒

パルス繰り返し時間: 30 秒

積算回数: 7200 回

溶媒: オルトジクロロベンゼン/重ベンゼンの混合溶媒 (80/20 容量%)

試料濃度: 100 mg/1 ミリリットル溶媒

測定温度: 130 °C

## (7) 経時変化

得られたフィルムの巻き物を温度50℃、湿度60%の条件の恒温室に10日間保管し、その後の表面状態と巻き返し性を評価した。

◎… 表面への添加物のブリードやフィルム同士のブロッキングが全くない。

○… 表面への添加物のブリードはほとんどないがフィルム同士のブロッキングが少しある。

△… 表面への添加物のブリードが少しあり、フィルム同士のブロッキングにより剥離もやや重い。

×… 表面への添加物のブリードが多く、フィルム同士のブロッキングもひどく実用上使用不可

(実施例1)

## (A) 成分

立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) (プロピレン含量: 100モル%、mmmm: 35.3%、rrrr: 15.4%、MFR: 16g/10分、Tm: 155℃、Huntsman Polymer Corporation製、「REXflex W101」) を中間層として厚さ11μm、その両面にEVA (酢酸ビニル含量15重量%、190℃、2.16kg荷重におけるMFR: 2.0g/10分) 100重量部に防曇剤としてジグリセリンモノオレート3.0重量部を熔融混練した組成物の層を各々2μmとなるように、環状三層ダイ温度190℃、ブローアップ比5.5で共押出インフレーション成形して、総厚み15μm (2μm/11μm/2μm) のフィルムを得た。

なお、この軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) 単体からなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率 (E')  $5.4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$

0℃における損失正接 (tan δ)	0.45
20℃における貯蔵弾性率 (E')	$4.8 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
20℃における損失正接 (tan δ)	0.34
損失正接 (tan δ) のピーク温度とその値	5℃、0.61
ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	-6℃
結晶化熱量 (ΔH <sub>c</sub> )	25 J/g
結晶化温度 (T <sub>c</sub> )	99℃

## (実施例2)

実施例1において、中間層用の原料として軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) 80重量%に、軟化点125℃ (ガラス転移温度81℃) のシクロペンタジエン系石油樹脂の水素添加誘導体 (以下、「水添石油樹脂」と略する) を20重量%の混合組成物を用いた以外は実施例1と同様にして総厚み15 μm (2 μm/11 μm/2 μm) のフィルムを得た。

なお、上記軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) と水添石油樹脂の混合物のみからなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率 (E')	$1.9 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$
20℃における貯蔵弾性率 (E')	$1.4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
20℃における損失正接 (tan δ)	0.59
ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	2℃

## (実施例3)

実施例2において中間層と表裏層の積層厚み比を次のように変更した以外は実施例1と同様にして総厚み15 μm (4 μm/7 μm/4 μm) のフィルムを得た。

## (実施例4)

実施例2において、軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) に代えて軟質ポリプロピレン系樹脂 (II) (プロピレン含量: 100モル%、mmmm:



44.5%、rrrr:12.3%、MFR:6g/10分、 $T_m$ :158℃、Huntsman Polymer Corporation製、「REXflex W110」を用いた以外は実施例1と同様にして総厚み15 $\mu$ m(2 $\mu$ m/11 $\mu$ m/2 $\mu$ m)のフィルムを得た。

なお、上記軟質ポリプロピレン系樹脂(II)単体からなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率( $E'$ )	$1.1 \times 10^{10}$ dyn/cm <sup>2</sup>
0℃における損失正接(tan $\delta$ )	0.32
20℃における貯蔵弾性率( $E'$ )	$1.5 \times 10^9$ dyn/cm <sup>2</sup>
20℃における損失正接(tan $\delta$ )	0.25
損失正接(tan $\delta$ )のピーク温度とその値	5℃、0.42
ガラス転移温度( $T_g$ )	-7℃
結晶化熱量( $\Delta H_c$ )	35 J/g
結晶化温度( $T_c$ )	102℃

また、上記軟質ポリプロピレン系樹脂(II)と水添石油樹脂の混合物のみからなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率( $E'$ )	$1.8 \times 10^{10}$ dyn/cm <sup>2</sup>
20℃における貯蔵弾性率( $E'$ )	$2.6 \times 10^9$ dyn/cm <sup>2</sup>
20℃における損失正接(tan $\delta$ )	0.49
ガラス転移温度( $T_g$ )	5℃

#### (実施例5)

実施例1において、中間層用の原料として軟質ポリプロピレン系樹脂(I)70重量%に、実施例2で使用した水添石油樹脂を10重量%およびプロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン含量:4モル%、MFR:1.1g/10分、 $T_m$ :147℃)20重量%の混合組成物を用いた以外は実施例1と同様にして総厚み15 $\mu$ m(2 $\mu$ m/11 $\mu$ m/2

$\mu\text{m}$ ) のフィルムを得た。

(実施例 6)

実施例 1 において、中間層用の原料として軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) 50 重量%に、実施例 2 で使用した水添石油樹脂を 20 重量%および低結晶性プロピレン-エチレン-プロピレン共重合体エラストマー (プロピレン含量: 88 モル%、エチレン含量: 12 モル%、MFR: 1.5 g/10 分、 $T_m$ : 156 °C、(株) トクヤマ製、「P. E. R. T310 J」) (以下「PER」と略する) 30 重量%の混合組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして総厚み 15  $\mu\text{m}$  (2  $\mu\text{m}$ /11  $\mu\text{m}$ /2  $\mu\text{m}$ ) のフィルムを得た。

なお、上記 PER 単体からなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0 °C における貯蔵弾性率 ( $E'$ )	$3.6 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
0 °C における損失正接 ( $\tan \delta$ )	0.14
20 °C における貯蔵弾性率 ( $E'$ )	$2.1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
20 °C における損失正接 ( $\tan \delta$ )	0.07
損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピーク温度とその値	-10 °C、0.18
ガラス転移温度 ( $T_g$ )	-25 °C
結晶化熱量	31 J/g
結晶化温度 ( $T_c$ )	101 °C

(実施例 7)

実施例 1 において、中間層用の原料として軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) のかわりに軟質ポリプロピレン系樹脂 (III) (プロピレン含量: 97 モル%、エチレン含量: 3 モル%、mmmm: 32.1%、rrrr: 14.5%、MFR: 6 g/10 分、 $T_m$ : 150 °C、Huntsman Polymer Corporation 製、「REXflex W210」)

40重量%に、実施例2で使用した水添石油樹脂を20重量%および実施例5で使用したプロピレン-エチレンランダム共重合体30重量%並びに水素添加スチレン-ブタジエンラバー（スチレン含量：10%、共役ジエン部分のビニル結合量：78%、比重：0.89、MFR：3.5g/10分、T<sub>g</sub>：-50℃、JSR（株）製「DYNARON 1320P」）10重量%の混合組成物を用いた以外は実施例1と同様にして総厚み15μm（2μm/11μm/2μm）のフィルムを得た。

なお、上記軟質ポリプロピレン系樹脂（III）単体からなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率（E'）	$5.4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
0℃における損失正接（tan δ）	0.50
20℃における貯蔵弾性率（E'）	$3.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
20℃における損失正接（tan δ）	0.33
損失正接（tan δ）のピーク温度とその値	7℃、0.65
ガラス転移温度（T <sub>g</sub> ）	-7℃
結晶化熱量（ΔH <sub>c</sub> ）	22 J/g
結晶化温度（T <sub>c</sub> ）	92℃

（比較例1）

実施例1において、中間層用の原料として軟質ポリプロピレン系樹脂（I）の代わりに実施例6で使用したPEERを用いた以外は実施例1と同様にして総厚み15μm（2μm/11μm/2μm）のフィルムを得た。

（比較例2）

実施例1において、中間層用の原料として軟質ポリプロピレン系樹脂（I）の代わりに軟質ポリプロピレン系樹脂（IV）（プロピレン含量：100モル%、mmmm：63.0%、rrrr：8.0%、MFR：2g/10分、T<sub>m</sub>：158℃、Huntsman Polymer Corp

oration製、「REXflex W105」を用いた以外は実施例1と同様にして総厚み15 $\mu$ m (2 $\mu$ m/11 $\mu$ m/2 $\mu$ m)のフィルムを得た。

なお、上記軟質ポリプロピレン系樹脂 (IV) 単体からなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率 (E')	1.6 $\times 10^{10}$ dyn/cm <sup>2</sup>
0℃における損失正接 (tan $\delta$ )	0.17
20℃における貯蔵弾性率 (E')	3.7 $\times 10^9$ dyn/cm <sup>2</sup>
20℃における損失正接 (tan $\delta$ )	0.14
損失正接 (tan $\delta$ ) のピーク温度とその値	8℃、0.26
ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	-6℃
結晶化熱量 ( $\Delta H_c$ )	54 J/g
結晶化温度 (T <sub>c</sub> )	108℃

(比較例3)

実施例2において、軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) の代わりに実施例6で使用したPERを用いた以外は実施例2と同様にして総厚み15 $\mu$ m (2 $\mu$ m/11 $\mu$ m/2 $\mu$ m)のフィルムを得た。

なお、PERと水添石油樹脂の混合物のみからなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率 (E')	4.8 $\times 10^9$ dyn/cm <sup>2</sup>
20℃における貯蔵弾性率 (E')	1.2 $\times 10^9$ dyn/cm <sup>2</sup>
20℃における損失正接 (tan $\delta$ )	0.23
ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	-16℃

(比較例4)

実施例1において、中間層用の原料として実施例6で使用したPER 70重量%に、実施例2で使用した水添石油樹脂を30重量%の混合組成物

を用いた以外は実施例 1 と同様にして総厚み  $15 \mu\text{m}$  ( $2 \mu\text{m}/11 \mu\text{m}/2 \mu\text{m}$ ) のフィルムを得た。

なお、PER と水添石油樹脂の混合物のみからなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率 ( $E'$ )	$9.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
20℃における貯蔵弾性率 ( $E'$ )	$2.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
20℃における損失正接 ( $\tan \delta$ )	0.35
ガラス転移温度 ( $T_g$ )	$-7^\circ\text{C}$

(比較例 5)

実施例 2 において、軟質ポリプロピレン系樹脂 (I) の代わりに比較例 2 で使用した軟質ポリプロピレン系樹脂 (IV) を用いた以外は実施例 2 と同様にして総厚み  $15 \mu\text{m}$  ( $2 \mu\text{m}/11 \mu\text{m}/2 \mu\text{m}$ ) のフィルムを得た。

なお、軟質ポリプロピレン系樹脂 (IV) と水添石油樹脂の混合物のみからなるフィルムを測定した特性は、以下の通りであった。

0℃における貯蔵弾性率 ( $E'$ )	$2.2 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$
20℃における貯蔵弾性率 ( $E'$ )	$6.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$
20℃における損失正接 ( $\tan \delta$ )	0.26
ガラス転移温度 ( $T_g$ )	$6^\circ\text{C}$

(比較例 6)

実施例 1 において、中間層用の原料として低分子量ポリプロピレン系樹脂 (プロピレン含量: 100 モル%、mmmm: 39.8%、rrrr: 6.7%、190℃における熔融粘度: 8000 cps (MFR は 40 g/10 分を越える)、 $T_g$ :  $-13^\circ\text{C}$ 、 $T_m$ :  $154^\circ\text{C}$ 、 $T_c$ :  $95^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H_c$ :  $25 \text{ J/g}$ 、宇部興産 (株) 製、「UBETAC APAO UT 2180」) を用いた以外は実施例 1 と同様にして総厚み  $15 \mu\text{m}$  ( $2$

$\mu\text{m}/11\mu\text{m}/2\mu\text{m}$ ) のフィルムを製膜した。しかしながら、中間層である混合樹脂組成物の熔融粘度が極端に低くフィルムを採取することが出来なかった。

(比較例 7)

市販のポリ塩化ビニルストレッチフィルム (厚さ  $15\mu\text{m}$ ) について評価を行った。

上記実施例 1 乃至 7 及び比較例 1 乃至 7 について、各積層フィルム (比較例 7 は単層) の粘弾性特性の測定値等を表 1 に、ストレッチ包装適性等の評価を表 2 に示した。

表 1

	20℃		0℃	中間層の $\Delta H_c(\text{J/g})$
	$E'$	$\tan \delta$	$E'$	
実施例 1	$8.6 \times 10^8$	0.27	$5.2 \times 10^9$	25
実施例 2	$1.4 \times 10^9$	0.47	$1.3 \times 10^{10}$	22
実施例 3	$1.3 \times 10^9$	0.36	$9.3 \times 10^9$	22
実施例 4	$2.3 \times 10^9$	0.43	$1.4 \times 10^{10}$	27
実施例 5	$1.8 \times 10^9$	0.31	$1.3 \times 10^{10}$	35
実施例 6	$1.2 \times 10^9$	0.38	$9.3 \times 10^9$	24
実施例 7	$1.8 \times 10^9$	0.37	$9.9 \times 10^9$	31
比較例 1	$1.8 \times 10^9$	0.07	$3.3 \times 10^9$	31
比較例 2	$3.0 \times 10^9$	0.14	$1.2 \times 10^{10}$	54
比較例 3	$1.2 \times 10^9$	0.17	$4.1 \times 10^9$	23
比較例 4	$1.7 \times 10^9$	0.26	$6.5 \times 10^9$	21
比較例 5	$5.1 \times 10^9$	0.25	$1.7 \times 10^{10}$	44
比較例 6	(サンプル採取できず)			
比較例 7	$1.9 \times 10^9$	0.35	$5.5 \times 10^9$	-

表 2

評価項目	手包装		自動機		共通					* 総合 評価
	シワ	耐破れ	カット 搬送	仕上り	底 シール	復元性	張り	低温 特性	経時 変化	
実施例 1	○	◎	○	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 2	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
実施例 4	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎
実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例 6	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
実施例 7	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	○	○	△	×	△	△	◎	◎	◎	×
比較例 2	○	○	○	△	△	△	◎	○	◎	△
比較例 3	○	○	△	△	△	△	◎	◎	△	△
比較例 4	○	○	○	○	○	○	◎	◎	×	×
比較例 5	△	○	◎	○	○	△	◎	△	○	△
比較例 6	(サンプル採取できず)									×
比較例 7	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎

## \* 【総合評価の基準】

◎：全項目の評価が○か◎であり、かつ◎が4つ以上あるもの

○：全項目の評価が○か◎であるが、◎が3つ以下であるもの

△：全項目の評価に×は無いが、△が1つでもあるもの

×：全項目の評価に×が1つでもあるもの



表 3

		評価方法	評価基準			
			×	△	○	◎
手 包 装	シ ワ	特にシワの発生し 易いトレコーナ 一部を評価	大きなシワ が発生する	少し シワがある	僅かに シワがある	全く シワがない
	耐 破 れ	特に破れの発生し 易いトレコーナ 一部における破れ 易さを評価	非常に 破れ易い	やや 破れ易い	時々破れる ことがある	ほとんど 破れない
自 動 機	カ ット 搬 送 性	カット時の切断面 のカールや、搬送 時のチャック状態 を評価	カット搬送 が出来ない	やや 問題あり	まあまあで ある	全く 問題ない
	仕 上 り 適 性	包装条件（張りの 強さ）を 25 水準に 変え包装仕上がり の良好な水準数率 を評価	0 / 25 ~ 3 / 25	4 / 25 ~ 10 / 25	11 / 25 ~ 15 / 25	16 / 25 ~ 25 / 25
共 通	底 シ ール 性	熱板温度 100℃と し、包装後のシール 状態を評価	熱による穴 があったり、 剥がれ易い	やや剥がれ 生ずる	僅かに剥が れ生ずる	通常の手扱 いでは剥が れない
	復 元 性	バック品の中央部 を指で底まで押し た後の指の押跡の 状況を評価	完全に 押跡が残る	かなり 押跡が残る	僅かに 押跡が残る	完全に 復元する
	フ ィ ル ム の 張 り	バック品の上面を 手で押さえた時の 反発性や積み重ね 時のたるみを評価	張りが弱 すぎてたより なく、たる みも生じる	かなり張 りが弱い	やや張 りが弱い	張りが良 く反発性 も良い
	低 温 特 性	5℃の環境で包装 したときの破れ易 さやトレーの変形 を評価	フィルム破 れが生じト レーも変形 する	フィルム破 れやトレー の変形が生 じやすい	フィルム破 れやトレー の変形が 時々生ずる	問題ない

表1乃至3より、本発明で規定する範囲にある実施例1乃至7のフィルムは、いずれもストレッチフィルムとしての諸特性に総合的に優れていることが分かる。これに対して、成分が異なるか、粘弾性特性が本発明で規定する範囲外の比較例1乃至6のフィルムは、ストレッチフィルムとしての総合的な特性に劣ることが分かる。

## 請求の範囲

1. 下記 (A) 成分を含有する層を少なくとも一層有し、動的粘弾性測定により周波数 10 Hz、温度 20 °C で測定した貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $5.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 、損失正接 ( $\tan \delta$ ) が 0.2 ~ 0.8 の範囲にあることを特徴とするポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

(A) 下記 (1) ~ (3) の条件を満足し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから求められるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 ( $m m m m + r r r r$ ) が 30 ~ 70 % の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂

(1) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で昇温した時に測定されるガラス転移温度が -15 °C 以上

(2) 示差走査熱量計を用いて加熱速度 10 °C / 分で結晶融解後、200 °C まで昇温し、200 °C で 5 分間保持した後、冷却速度 10 °C / 分で室温まで降温した時に測定される結晶化熱量が 10 ~ 60 J / g

(3) メルトフローレート (MFR) (JISK 7210、230 °C、2.16 kg 荷重) が 0.4 ~ 40 g / 10 分

2. (A) 分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂を含有する層に下記 (B) 成分を 5 ~ 25 重量% の範囲で混合することを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

(B) 石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン系樹脂、またはそれらの水素添加誘導体

3. (A) 分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂を主成分とする

層に (B) 成分と下記 (C) 成分及び/または (D) 成分を混合することを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

(C) (A) 成分以外のポリプロピレン系樹脂

(D) ガラス転移温度が 0℃以下のビニル芳香族系化合物と共役ジエンの共重合体またはその水素添加誘導体

4. (A) 成分を含有する層の示差走査熱量計により測定される結晶化熱量が 15 ~ 35 J/g であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

5. 動的粘弾性測定により周波数 10 Hz、温度 0℃で測定した貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1.5 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> 以下の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

6. (A) 分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂が、プロピレンに基づく単量体単位を 95 モル%以上含有し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルから求められるメソペンタッド分率 (mmmm) が 25 ~ 50%、かつ、メソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 (mmmm + rrrr) が 40 ~ 65% の範囲にあることを特徴とする請求項 1 及至 5 のいずれか 1 に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

7. (A) 分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂を含有する層に、ガラス転移温度が 50 ~ 100℃である (B) 成分を 5 ~ 20 重量% の範囲で混合することを特徴とする請求項 2 及至 5 のいずれか 1 に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

8. (C) 成分である (A) 成分以外のポリプロピレン系樹脂が、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 共重合体、低

結晶性ポリプロピレン系エラストマーの中から選ばれる少なくとも一種のポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする請求項3及至5のいずれか1に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

9. (D) 成分であるビニル芳香族系化合物と共役ジエンの共重合体またはその水素添加誘導体が、スチレン含有量が5～25重量%で共役ジエン部分のビニル結合量が60%を越えるスチレン・共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体であることを特徴とする請求項3及至5のいずれか1に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

10. (A) 分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂を含有する層の少なくとも片面に、メルトフローレート (MFR) (JIS K 7210、190℃、2.16kg荷重) が0.2～5g/10分であり、酢酸ビニル含量が5～25重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体及び/または炭素数4～8の $\alpha$ -オレフィン含量が5～25重量%の直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を主成分とする表面層が積層されてなることを特徴とする請求項1及至9のいずれか1に記載のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルム。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP99/02785

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl<sup>6</sup> C08J5/18, C08F110/06, C08L23/06, B32B27/32</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																												
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl<sup>6</sup> C08J5/18, C08F110/06, C08L23/06, B32B27/32</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  WPI/L</p>																												
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 9-131837, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 9-31130, A (Tokuyama Corp.), 4 February, 1997 (04. 02. 97), Claims (Family: none)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 8-73529, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 8-73528, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 5-9226, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19. 01. 93), Claims &amp; WO, 9300375, A1</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.    <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="1"> <tr> <td> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 21 June, 1999 (21. 06. 99)</td> <td>Date of mailing of the international search report 29 June, 1999 (29. 06. 99)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 9-131837, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-10	A	JP, 9-31130, A (Tokuyama Corp.), 4 February, 1997 (04. 02. 97), Claims (Family: none)	1-10	A	JP, 8-73529, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1-10	A	JP, 8-73528, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1-10	A	JP, 5-9226, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19. 01. 93), Claims & WO, 9300375, A1	1-10	<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>	Date of the actual completion of the international search 21 June, 1999 (21. 06. 99)	Date of mailing of the international search report 29 June, 1999 (29. 06. 99)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																										
A	JP, 9-131837, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-10																										
A	JP, 9-31130, A (Tokuyama Corp.), 4 February, 1997 (04. 02. 97), Claims (Family: none)	1-10																										
A	JP, 8-73529, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1-10																										
A	JP, 8-73528, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1-10																										
A	JP, 5-9226, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19. 01. 93), Claims & WO, 9300375, A1	1-10																										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>																											
Date of the actual completion of the international search 21 June, 1999 (21. 06. 99)	Date of mailing of the international search report 29 June, 1999 (29. 06. 99)																											
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																											
Facsimile No.	Telephone No.																											

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02785

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl <sup>o</sup> C08J5/18, C08F110/06, C08L23/06, B32B27/32	
B. 調査を行った分野	
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl <sup>o</sup> C08J5/18, C08F110/06, C08L23/06, B32B27/32	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)	
WPI/L	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示
A	JP, 9-131837, A (三井東圧化学株式会社) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)
A	JP, 9-31130, A (株式会社トクヤマ) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)
A	JP, 8-73529, A (出光石油化学株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1-10
	1-10
	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21. 06. 99	29.06.99
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (ISA/JP)	三谷 様子
郵便番号100-8915	4 J   9362
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-73528, A (出光石油化学株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 5-9226, A (出光石油化学株式会社) 19. 1月. 1 993 (19. 01. 93), 特許請求の範囲 & WO, 9300375, A1	1-10



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

<i>In re</i> Application of:	§	BEFORE THE EXAMINER:
Haluska <i>et al.</i>	§	Patricia L. Hailey
Serial No.: 10/261,773	§	Group Art Unit No.: 1755
Filed: October 1, 2002	§	Attorney Docket No.: 2000B004/2
Patent No. 6,755,963	§	Confirmation No. 9298
Issue Date: June 29, 2004	§	Customer No. 23455
For: Hydrogenation Process for	§	Baytown, Texas
Hydrocarbon Resins	§	April 6, 2005

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**PETITION TO CORRECT INVENTORSHIP OF A PATENT  
PURSUANT TO 37 C.F.R. § 1.324 AND 35 U.S.C. § 256**

Supervisory Patent Examiner:

Applicants hereby petition the Office to correct the listing of inventors for the above-referenced patent as follows. Please add Stuart L. Soled and Sabato Miseo to the listing of inventors for U.S. Patent No. 6,755,963. As such, the amended list should include Jerry L. Haluska, Kenneth L. Riley, Stuart L. Soled, and Sabato Miseo.

**Section 1.324(b)(1) (Inventors to be Added)**

- I, Stuart L. Soled, hereby state that the inventorship error occurred without any deceptive intention on my part.

\_\_\_\_\_  
Stuart L. Soled

- I, Sabato Miseo, hereby state that the inventorship error occurred without any deceptive intention on my part.

\_\_\_\_\_  
Sabato Miseo

**Section 1.324(b)(2) (Inventors Currently Named)**

- I, Jerry L. Haluska, hereby state that I have no disagreement with regard to the requested change.

\_\_\_\_\_  
Jerry L. Haluska

2. I, Kenneth L. Riley, hereby state that I have no disagreement with regard to the requested change.

\_\_\_\_\_  
Kenneth L. Riley

**Section 1.324(b)(3) (Statement from Assignee)**

I, Leandro Arechederra, authorized to act on behalf of Petitioner and Assignee hereby agrees to the change of inventorship as described above. As required by 37 C.F.R. § 3.73, documentary evidence establishing a chain of title from the original owner to the Assignee may be found at Reel 010775 / Frame 0867.

**Section 1.324(b)(4) (Fee)**

Petitioner hereby provides authorization to charge Petitioner's deposit account for the requisite fee set forth in 37 C.F.R. § 1.20(b)

Applicants invite the Examiner to telephone the undersigned attorney if there are any issues outstanding which have not been presented to the Examiner's satisfaction.

Respectfully submitted,

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Leandro Arechederra  
Attorney for Applicants  
Registration No. 52,457

ExxonMobil Chemical Company  
Law Technology  
P.O. Box 2149  
Baytown, Texas 77522-2149  
Phone: 281-834-2173  
Fax: 281-834-2495